

Date: February 5, 2002

Docket No. ZU-408

THE COMMISSIONER OF PATENTS AND TRADEMARKS
Washington, D.C. 20231

Sir:

EX-29.
8/29/02
#2

Transmitted herewith for filing is the patent application of:
INVENTOR(S): Norio KASHIWA, Shingo MATSUO, Shinichi KOJOH and Mamoru TAKAHASHI

Title: ETHYLENE POLYMER, PREPARATION PROCESS THEREOF AND MOLDED ARTICLES OF THE SAME

Enclosed are:

- ☐ _____ sheets of formal drawings
☒ Executed Declaration/Power of Attorney
☐ Unexecuted Declaration/Power of Attorney
☒ An Assignment of the invention to: MITSUI CHEMICALS, INC.
☒ Certified copy of: JP 2001-032913
☒ Preliminary Amendment
☐ Form PTO-1449 ☐ Information Statement

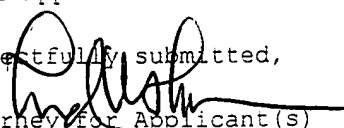
JC714 U.S. PTO
10/066599
02/06/02

The filing Fee has been calculated as shown below:

			SMALL ENTITY		OTHER THAN A SMALL ENTITY
FOR	NO. FILED	NO. EXTRA	RATE FEE		RATE FEE
BASIC FEE			\$370		\$740
Total Claims	10-20=	0	X 9=	or	x18= 0
Indep claims	5- 3=	2	x42=	or	x84= 168
<input type="checkbox"/> Multiple	Dep claims		+140=	or	+280=
			TOTAL		TOTAL \$908.00

- ☒ A check is enclosed in the amount of \$948.00 to cover the filing fee and ☒ assignment recordation fee.
- ☐ Please charge Deposit Account 19-1980 the amount of \$_____.
- ☒ The Commissioner is hereby authorized to charge payment of any additional filing or application processing fees or credit any overpayment to Deposit Account No. 19-1980. Issue and Maintenance fees are excluded from this authorization. A duplicate of this sheet is enclosed.
- ☐ This application is a continuation-in-part of copending application Serial No. _____, filed _____ and priority is claimed therefrom.
- ☒ Priority is claimed under 35 USC 119 based on: Japanese Patent Application 2001-032913 filed February 8, 2001.

Respectfully submitted,


Attorney for Applicant(s)
Leonard W. Sherman
Reg. No. 19,636

SHERMAN & SHALLOWAY
P. O. BOX 788
Alexandria, Virginia 22313
(703) 549-2282

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。 #2

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2001年 2月 8日

出 願 番 号

Application Number:

特願2001-032913

出 願 人

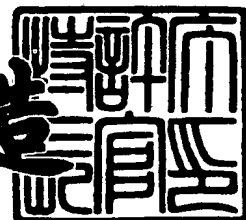
Applicant(s):

三井化学株式会社

2001年11月26日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3103615

【書類名】 特許願

【整理番号】 Y0A893-010

【提出日】 平成13年 2月 8日

【あて先】 特許庁長官 殿

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内

 【氏名】 柏 典 夫

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内

 【氏名】 松 尾 真 吾

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内

 【氏名】 古 城 真 一

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内

 【氏名】 高 橋 守

【特許出願人】

 【識別番号】 000005887

 【氏名又は名称】 三井化学株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100081994

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 鈴 木 俊一郎

【選任した代理人】

 【識別番号】 100103218

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 牧 村 浩 次

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 014535

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9710873

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 エチレン系重合体およびその製造方法およびそれを用いる成形品

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) 密度が $0.930 \sim 0.970 \text{ g/cm}^3$ であり、

(B) GPCにより測定した重量平均分子量 (Mw) と数平均分子量 (Mn) との比 (Mw/Mn) が $1.2 \sim 10$ の範囲にあり、

(C) 190°C における 10kg 荷重でのメルトフローレート (MFR10) と、 2.16kg 荷重でのメルトフローレート (MFR2) との比 (MFR10/MFR2) が $16.2 \sim 50$ の範囲にあることを特徴とするエチレン系重合体。

【請求項 2】

(A) 密度が 0.921 以上 0.930 g/cm^3 未満であり、

(B) GPCにより測定した重量平均分子量 (Mw) と数平均分子量 (Mn) との比 (Mw/Mn) が $1.2 \sim 4.0$ の範囲にあり、

(C) 190°C における 10kg 荷重でのメルトフローレート (MFR10) と、 2.16kg 荷重でのメルトフローレート (MFR2) との比 (MFR10/MFR2) が $12 \sim 50$ の範囲にあることを特徴とするエチレン系重合体。

【請求項 3】

(A) 密度が $0.850 \sim 0.970 \text{ g/cm}^3$ であり、

(B) GPCにより測定した重量平均分子量 (Mw) と数平均分子量 (Mn) との比 (Mw/Mn) が $1.2 \sim 10$ の範囲にあり、

(D) 該重合体の複素弾性率の角速度依存性の測定において求められる 200°C における複素弾性率 $G^*(\text{dyne/cm}^2)$ が $5.0 \times 10^5 \text{ dyne/cm}^2$ となるときの角速度 ω (rad/sec) を $\omega 1$ 、

200°C における複素弾性率 $G^*(\text{dyne/cm}^2)$ が $2.0 \times 10^6 \text{ dyne/cm}^2$ となるときの角速度 ω (rad/sec) を $\omega 2$ とした場合に、

$\omega 2 / \omega 1 \geq 18$ であることを特徴とするエチレン系重合体。

【請求項 4】

置換シクロペンタジエニル基を1つ以上有する有機ハフニウム化合物と有機ホウ素化合物とを必須とするオレフィン重合触媒の存在下に (A) 密度が $0.85 \sim 0.97 \text{ g/cm}^3$ であり、

(B) GPCにより測定した重量平均分子量 (Mw) と数平均分子量 (Mn) との比 (Mw/Mn) が $1.2 \sim 10$ の範囲にあり、

(C) 190°C における 10 kg 荷重でのメルトフローレート (MFR10) と、 2.16 kg 荷重でのメルトフローレート (MFR2) との比 (MFR10/MFR2) が $12 \sim 50$ の範囲にあるエチレン系重合体を製造することを特徴とするエチレン系重合体の製造方法。

【請求項 5】

置換シクロペンタジエニル基を1つ以上有する有機ハフニウム化合物と有機ホウ素化合物とを必須とするオレフィン重合触媒の存在下に (A) 密度が $0.85 \sim 0.97 \text{ g/cm}^3$ であり、

(B) GPCにより測定した重量平均分子量 (Mw) と数平均分子量 (Mn) との比 (Mw/Mn) が $1.2 \sim 10$ の範囲にあり、

(D) 該重合体の複素弾性率の角速度依存性の測定において求められる 200°C における複素弾性率 $G^*(\text{dyne/cm}^2)$ が $5.0 \times 10^5 \text{ dyne/cm}^2$ となるときの角速度 ω (rad/sec) を $\omega 1$ 、

200°C における複素弾性率 $G^*(\text{dyne/cm}^2)$ が $2.0 \times 10^6 \text{ dyne/cm}^2$ となるときの角速度 ω (rad/sec) を $\omega 2$ とした場合に、

$\omega 2 / \omega 1 \geq 13$ であるエチレン系重合体を製造することを特徴とするエチレン系重合体の製造方法。

【請求項 6】

請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載のエチレン系重合体、または請求項 4 または 5 に記載された製造方法によって製造されるエチレン系重合体を必須成分として用いることを特徴とした下記群から選ばれる成形品。

(イ) 射出成形品、(ロ) 中空・押出成形品、(ハ) 回転成形品、(ニ) フィルム・シート成形品、(ホ) 押出コーティング成形品

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の技術分野】

本発明は、新規なエチレン系重合体およびその製造方法およびそれを用いる成形品に関し、さらに詳しくは、密度および分子量分布 (M_w/M_n) が特定の範囲にあり、ポリマーの流動性に優れたエチレン系重合体およびその製造方法およびそれを用いる成形品に関する。

【0002】

【発明の技術的背景】

メタロセン触媒やチーグラ-ナッタ触媒などを用いた遷移金属触媒重合によって製造されるエチレン単独重合体およびエチレンと炭素数 3 ~ 20 の α -オレフィンとの共重合体（以下エチレン系重合体という）は、従来の高圧法低密度ポリエチレンと同じ密度領域においては、高圧法低密度ポリエチレンと比較して、フィルムやシートなどに成形した場合に引張強度、引裂強度あるいは耐衝撃強度などの機械的強度に優れ、しかも耐熱性、耐ストレスクラック性、光学特性、あるいは、ヒートシール性などに優れている。

【0003】

ところが、上記のようなエチレン系重合体は、190℃における10kg荷重でのメルトフローレート (MFR10) と2.16kg荷重でのメルトフローレート (MFR2) との比 (MFR10/MFR2) で表わされる流動性が従来の高圧法低密度ポリエチレンに比較して小さく、成形性に劣るという問題点があった。

このため従来の高圧法低密度ポリエチレンと同じ密度領域においてMFR10/MFR2が大きくて流動性に優れているようなエチレン系重合体が遷移金属触媒重合によって出現すれば、その工業的価値は極めて大きい。

【0004】

さらに、高圧法では M_w/M_n が4.0以下の低密度ポリエチレンを製造することは現在のところ不可能である。 M_w/M_n が狭いことはポリマーの均質性が高いことを示し、ポリマー成形後のブロッキングや外観不良が起こりにくいことを示している。したがって高圧法低密度ポリエチレン同じ密度領域 ($0.921 \sim 0.929 \text{ g/cm}^3$) において M_w/M_n が4.0以下であり、かつ、高圧法低密度ポリエチレンのようにMFR10/MFR2の大きい低密度ポリエチレンの創出が期待されてきた。

【0005】

また、従来の高圧法低密度ポリエチレンよりも低い密度領域のエチレン系重合体は、改質剤や相溶化剤などとして有用であるが、このような密度領域のエチレン系重合体では、MFR10/MFR2を大きくして流動性を向上させることが困難であった。

Mw/Mnの値を増大させることによってMFR10/MFR2を大きくする方法は一般に知られているが、Mw/Mnの値を11以上にまで増大させるとポリマーの均質性が低下し、ブロッキングや外観不良といった問題点が発生する。このため、Mw/Mnの値は10以下とすることが望まれるが、Mw/Mnの値が10以下の領域で高圧法低密度ポリエチレンと同等（MFR10/MFR2が16.2～50）にまでMFR10/MFR2を大きくすることは極めて困難であった。

【0006】

さらに、従来の高圧法低密度ポリエチレンよりも高い密度領域のエチレン系重合体は、容器やフィルムなどに成形されて好ましく使用されているが、従来の高圧法低密度ポリエチレンと同程度の流動性を有するエチレン系重合体は得られていない。

前述のような背景からMFR10/MFR2が大きくて流動性に優れるエチレン系重合体を遷移金属触媒重合によって製造するための研究がなされてきた。

【0007】

特開平2-276807号公報においては、特定のハフニウム化合物と有機アルミニウムオキシ化合物とからなるオレフィン重合触媒の存在下にエチレンと炭素数3～20の α -オレフィンとを共重合させれば、Mw/Mnの値が10以下であっても従来の高圧法低密度ポリエチレンと同じ程度までMFR10/MFR2を増大させたエチレン系重合体が、従来の高圧法低密度ポリエチレンよりも低い密度領域において製造可能であることを開示している。

【0008】

本発明者は有機アルミニウムオキシ化合物に代えて有機ホウ素化合物を特定の有機ハフニウム化合物と組み合わせて使用することが従来の高圧法低密度ポリエチレンよりも低い密度領域のエチレン系重合体の製造方法としてより効果的である

ことを見出し、本発明の製造方法を完成するに至った。

一方、従来の高圧法低密度ポリエチレンよりも高い密度領域においても従来の高圧法低密度ポリエチレンと同じ程度までMFR10/MFR2を増大させたエチレン系重合体の創出が望まれている。MFR10/MFR2をMw/Mnを10以下に保ちながら増大させるには、ポリマー鎖に長鎖分岐を付与することが有効であることは一般に知られている。しかし、この場合、長鎖分岐を付与することによってエチレン系重合体の密度が低下するので、特開平2-276807号公報に開示されているように低密度領域にのみ有効であり、高密度領域に応用することは困難であった。特表平7-500622号公報においては有機ホウ素化合物を特定の有機チタン化合物と組み合わせて使用することによって従来の高圧法低密度ポリエチレンよりも高い密度領域においてもMw/Mnを10以下に保ちながらMFR10/MFR2を増大させることが開示されているが、従来の高圧法低密度ポリエチレンと同じ程度（MFR10/MFR2が16.2～50の範囲）にまでMFR10/MFR2を増大させるには至っていない。また特表平7-500622号公報においても高密度領域のエチレン系重合体を製造することは低密度領域のエチレン系重合体を製造することよりも難しく、その実施例においては、より高い温度で重合を実施することで前述のような高密度のエチレン系重合体を製造している。すなわち特表平7-500622号公報の実施例においては、MFR10/MFR2を16.1に増大させるために、通常の重合温度よりもはるかに高い200℃において重合を行っている。

【0009】

本発明者は従来の高圧法低密度ポリエチレンよりも高い密度領域においてもMw/Mnを10以下に保ちながら従来の高圧法低密度ポリエチレンと同じ程度（MFR10/MFR2が16.2～50の範囲）までMFR10/MFR2を増大されたエチレン系重合体を見出し、本発明の第1のエチレン系重合体を完成するに至った。

従来の高圧法低密度ポリエチレンと同じ密度領域（0.921～0.929 g/cm³）においてはMw/Mnを4.0以下に保ちながら従来の高圧法低密度ポリエチレンと同じ程度までMFR10/MFR2を増大させたエチレン系重合体の創出が望まれている。特表平7-500622号公報においては有機ホウ素化合物を特定の有機チタン化合物と組み合わせて使用することによって従来の高圧法低密度ポリエチレンと同じ密度領域にお

いて M_w/M_n を4.0以下に保ちながら MFR_{10}/MFR_2 を増大させることが開示されているが、10.6よりも高い MFR_{10}/MFR_2 の値を示すポリエチレンを製造するには至っていない。

【0010】

本発明者は従来の高圧法低密度ポリエチレンよりも高い密度領域においても M_w/M_n を4.0以下に保ちながら従来の高圧法低密度ポリエチレンと同じ程度の MFR_{10}/MFR_2 の値を含む領域まで MFR_{10}/MFR_2 を増大されたエチレン系重合体を見出し、本発明の第2のエチレン系重合体を完成するに至った。

また、従来のエチレン系重合体は、高速成形性について更なる改善が臨まれていた。本発明者は、従来のエチレン系重合体よりも高速成形性に優れるエチレン系共重合体を見出し本発明を完成するに至った。

【0011】

また本発明者は有機アルミニウムオキシ化合物に代えて、有機ホウ素化合物を特定の有機ハフニウム化合物と組合せて使用することが高速成形性に優れるエチレン系重合体の製造により効果的であることを見出し本発明を完成するに至った。

さらに本発明者はエチレン系重合体を用いた成形品に係る発明をも完成するに至った。

【0012】

【発明の目的】

本発明は、上記のような従来技術における問題点を解決しようとするものであって、フィルムやシートなどの種々の成形品に成形した場合に引張強度、引裂強度あるいは耐衝撃強度などの機械的強度、耐熱性、耐ストレスクラック性、光学特性、あるいは、ヒートシール性などに優れるといった遷移金属触媒重合によって製造されるエチレン系重合体の特徴を有し、しかも MFR_{10}/MFR_2 が大きくて流動性に優れているといった高圧法低密度ポリエチレンの特徴をも有するエチレン系重合体、その製造方法およびそれを用いた成形品を提供することを目的としている。

【0013】

また、本発明はフィルムやシートなど種々の成形品に成形した場合に、引張強度、引裂強度あるいは耐衝撃強度などの機械的強度、耐熱性、耐ストレスクラック性、光学特性あるいはヒートシール性などに優れるといった、遷移金属化合物触媒を用いた重合によって製造されるエチレン系重合体の特徴を有し、しかも特に高速成形条件下での流れ性に優れるエチレン系重合体、それを用いた成形品を提供することを目的としている。

【 0 0 1 4 】

【発明の概要】

本発明に係る第 1 のエチレン系重合体は、

- (A) 密度が $0.930 \sim 0.970 \text{ g/cm}^3$ であり、
- (B) GPCにより測定した重量平均分子量 (Mw) と数平均分子量 (Mn) との比 (Mw/Mn) が $1.2 \sim 10$ の範囲にあり、
- (C) 190°C における 10kg 荷重でのメルトフローレート (MFR10) と、 2.16kg 荷重でのメルトフローレート (MFR2) との比 (MFR10/MFR2) が $16.2 \sim 50$ の範囲にあることを特徴としている。

【 0 0 1 5 】

また本発明に係る第 2 のエチレン系重合体は、

- (A) 密度が 0.921 以上 0.930 g/cm^3 未満であり、
- (B) GPCにより測定した重量平均分子量 (Mw) と数平均分子量 (Mn) との比 (Mw/Mn) が $1.2 \sim 4.0$ の範囲にあり、
- (C) 190°C における 10kg 荷重でのメルトフローレート (MFR10) と、 2.16kg 荷重でのメルトフローレート (MFR2) との比 (MFR10/MFR2) が $12 \sim 50$ の範囲にあることを特徴としている。

【 0 0 1 6 】

また本発明に係る第 3 のエチレン系重合体は、

- (A) 密度が $0.850 \sim 0.970 \text{ g/cm}^3$ であり、
- (B) GPCにより測定した重量平均分子量 (Mw) と数平均分子量 (Mn) との比 (Mw/Mn) が $1.2 \sim 10$ の範囲にあり、
- (D) 該重合体の複素弾性率の角速度依存性の測定において求められる 200°C

における複素弾性率 $G^*(\text{dyne/cm}^2)$ が $5.0 \times 10^5 \text{ dyne/cm}^2$ となるとき、の角速度 ω (rad/sec)を ω_1 、

200℃における複素弾性率 $G^*(\text{dyne/cm}^2)$ が $2.0 \times 10^6 \text{ dyne/cm}^2$ となるとき、の角速度 ω (rad/sec)を ω_2 とした場合に、

$\omega_2/\omega_1 \geq 18$ であることを特徴としている。

【 0 0 1 7 】

また本発明に係るエチレン系重合体の第1の製造方法は、置換シクロペンタジエニル基を1つ以上有する有機ハフニウム化合物と有機ホウ素化合物とを必須とするオレフィン重合触媒の存在下に

(A) 密度が $0.85 \sim 0.97 \text{ g/cm}^3$ であり、

(B) GPCにより測定した重量平均分子量 (Mw) と数平均分子量 (Mn) との比 (Mw/Mn) が $1.2 \sim 10$ の範囲にあり、

(C) 190℃における10kg荷重でのメルトフローレート (MFR10) と、2.16kg荷重でのメルトフローレート (MFR2) との比 (MFR10/MFR2) が $12 \sim 50$ の範囲にあるエチレン系重合体を製造することを特徴としている。

【 0 0 1 8 】

また本発明に係るエチレン系重合体の第2の製造方法は、置換シクロペンタジエニル基を1つ以上有する有機ハフニウム化合物と有機ホウ素化合物とを必須とするオレフィン重合触媒の存在下に

(A) 密度が $0.85 \sim 0.97 \text{ g/cm}^3$ であり、

(B) GPCにより測定した重量平均分子量 (Mw) と数平均分子量 (Mn) との比 (Mw/Mn) が $1.2 \sim 10$ の範囲にあり、

(D) 該重合体の複素弾性率の角速度依存性の測定において求められる200℃における複素弾性率 $G^*(\text{dyne/cm}^2)$ が $5.0 \times 10^5 \text{ dyne/cm}^2$ となるとき、の角速度 ω (rad/sec)を ω_1 、

200℃における複素弾性率 $G^*(\text{dyne/cm}^2)$ が $2.0 \times 10^6 \text{ dyne/cm}^2$ となるとき、の角速度 ω (rad/sec)を ω_2 とした場合に、

$\omega_2/\omega_1 \geq 13$ であるエチレン系重合体を製造することを特徴としている。

【 0 0 1 9 】

さらに、本発明に係る成形品は、前述の本発明に係る第1～第3のエチレン系重合体もしくは本発明に係るエチレン系重合体の第1または第2の製造方法によって製造されるエチレン系重合体（以下、単に本発明に係るエチレン系重合体とすることがある）を必須成分として用いてなり、下記群から選ばれたものであることを特徴としている。

（イ）射出成形品、（ロ）中空・押出成形品、（ハ）回転成形品、（ニ）フィルム・シート成形品、（ホ）押出コーティング成形品

【0020】

【発明の具体的説明】

以下本発明に係るエチレン系重合体およびその製造方法およびそれを用いる成形品について具体的に説明する。なお、本発明に係る第1～第3のエチレン系重合体および、本発明に係る第1および第2の製法により製造されるエチレン系重合体を総称して「本発明に係るエチレン系重合体」と記載することがある。

【0021】

本発明に係るエチレン系重合体は、エチレン単独重合体もしくはエチレンと炭素数3～20の α -オレフィンとのランダム共重合体である。このエチレン系重合体がエチレンと炭素数3～20の α -オレフィンとのランダム共重合体である場合は、炭素数3～20の α -オレフィンとしては、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどが用いられる。これらの中では炭素数3～15の α -オレフィンが好ましく、炭素数4～12の α -オレフィンがより好ましく、炭素数6～10の α -オレフィンがさらに好ましい。エチレン系重合体に含まれる α -オレフィンの含有量は10モル%以下が好ましく、8モル%以下がより好ましく、6モル%以下がさらに好ましい。なお、 α -オレフィンの含有量は、通常10mm ϕ の試料管中で約200mgの共重合体を1mlのヘキサクロロブタジエンに均一に溶解させた試料の ^{13}C -NMRのスペクトルを、測定温度120 $^{\circ}\text{C}$ 、測定周波数25.05MHz、スペクトル幅1500Hz、パルス繰り返し時間4.2sec、パルス幅6 μsec の測定条件下で測定されて決定される。

【 0 0 2 2 】

また本発明に係るエチレン系重合体は、135℃のデカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.5～20dl/gであることが好ましく、さらに好ましくは0.6～15dl/gの範囲であることが望ましい。

本発明に係る第1のエチレン系重合体は、上記の特性に加え、以下のような特性をも有する。

【 0 0 2 3 】

すなわち、本発明に係る第1のエチレン系重合体は、(A)密度が0.930～0.970g/cm³、好ましくは0.935～0.965 g/cm³、より好ましくは0.940～0.960g/cm³である。なお、密度は190℃における2.16kg荷重でのメルトフローレート測定時に得られるストランドを用い密度勾配管で測定した。

さらに本発明に係る第1のエチレン系重合体は、(B)ゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)で求めた分子量分布(Mw/Mn)が、1.2～10、好ましくは1.4～8、さらに好ましくは1.5～4の範囲にある。本発明においては広い範囲で分子量分布を制御することが好ましいが、均質性の高いエチレン系重合体を製造するという観点から狭い分子量分布を有するエチレン系重合体を製造することがより好ましい。Mw/Mn値は、武内著、丸善発行の「ゲルパーミエーションクロマトグラフィー」に準拠して下記のようにして行なった。

(1) 分子量既知の標準ポリスチレン(東洋ソーダ(株)製、単分散ポリスチレン)を使用して、分子量MとそのGPC(Gel Permeation Chromatograph)カウントを測定し、分子量MとEV(Elution Volume)の相関図校正曲線を作製する。この時の濃度は0.02重量%とする。

(2) GPC測定により試料のGPCクロマトグラフをとり、前記(1)によりポリスチレン換算の数平均分子量、重量平均分子量を算出し、従来公知のエチレン系重合体の経験式にあてはめて、ポリエチレン換算の数平均分子量Mn、重量平均分子量Mwを算出し、Mw/Mn値を求める。その際のサンプル調製条件およびGPC測定条件は以下の通りである。

【 0 0 2 4 】

[サンプル調製]

(イ) 試料を0.1重量%となるように α -ジクロロベンゼン溶媒とともに三角フラスコに分散する。(ロ) 三角フラスコを140℃に加温し、約30分間攪拌し、溶解させる。(ハ) その溶液をGPCにかける。

〔GPC測定条件〕

次の条件で実施した。(イ) 装置 Waters社製 (150C-ALC/GPC) (ロ) カラム 東洋ソーダ製 (GMHタイプ) (ハ) サンプル量 $400\mu\text{l}$ (ニ) 温度 140℃ (ホ) 流速 1ml/分。

【0025】

また本発明に係る第1のエチレン系重合体は、(C) 190℃における10kg荷重でのメルトフローレート (MFR10) と、2.16kg荷重でのメルトフローレート (MFR2) との比 (MFR10/MFR2) が16.2~50、好ましくは16.3~45、さらに好ましくは16.4~43、より好ましくは16.5~40、特に好ましくは16.6~35の範囲にある。MFR10/MFR2はMFR10の値をMFR2の値で除した数値であり、MFR10は、ASTM D1238-89 に従い190℃、10kg荷重の条件下に測定された値であり、MFR2は、ASTM D1238-89 に従い190℃、2.16kg荷重の条件下に測定された値である。なお、MFR2の好ましい範囲は0.01~100g/10分、より好ましい範囲は0.015~50g/10分、特に好ましい範囲は0.02~30g/10分である。

【0026】

このようにMFR10/MFR2が16.2~50の範囲にあるようなエチレン系重合体は、ポリマーの溶融時の流動性が極めて良好である。

これに対して従来既知の密度が $0.930\sim 0.970\text{g/cm}^3$ 範囲内のエチレン系重合体は、上記のようなMFR10/MFR2は4~16.1の範囲にあり、ポリマーの溶融時の流動性に劣っている。

【0027】

上記のように本発明に係る第1のエチレン系重合体は、密度が高く、MFR10/MFR2が大きく、ポリマー溶融時の成形性に優れている。

本発明に係る第2のエチレン系重合体は、(A) 密度が 0.921 以上 0.930g/cm^3 未満、好ましくは $0.921\sim 0.929\text{g/cm}^3$ 、さらに好ましくは $0.922\sim 0.928\text{g/cm}^3$ の範囲にある。

【 0 0 2 8 】

また、第 2 のエチレン系重合体は、(B) GPCにより測定した重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) との比 (M_w/M_n) が 1.2~4.0、好ましくは 1.3~3.8、さらに好ましくは 1.4~3.5 の範囲にあり、(C) 190℃における 10kg 荷重での MFR10 と、2.16kg 荷重での MFR2 との比 ($MFR10/MFR2$) が 12~50、好ましくは 13~45、さらに好ましくは 14~43、より好ましくは 15~40、特に好ましくは 16~35 の範囲にある。なお、MFR2 の好ましい範囲は 0.01~100 g/10 分、より好ましい範囲は 0.015~50 g/10 分、特に好ましい範囲は 0.02~30 g/10 分である。

【 0 0 2 9 】

また、本発明に係る第 1 および第 2 のエチレン系重合体は、200℃における複素弾性率 $G^*(\text{dyne/cm}^2)$ が $5.0 \times 10^5 \text{ dyne/cm}^2$ になるときの角速度 ω (rad/sec) を ω_1 、200℃における複素弾性率 $G^*(\text{dyne/cm}^2)$ が $2.0 \times 10^6 \text{ dyne/cm}^2$ のときの角速度 ω (rad/sec) を ω_2 とした場合の、 ω_2/ω_1 が 18、好ましくは 20 以上を満たすことが好ましい。この範囲にあると特に高速成形条件下での流れ性に優れることを意味する。なお測定方法については後述する。

【 0 0 3 0 】

本発明に係る第 3 のエチレン系重合体は、(A) 密度が 0.850 g/cm^3 以上 0.970 g/cm^3 以下の範囲にある。好ましい態様の 1 つは密度が 0.930 g/cm^3 以上 0.970 g/cm^3 以下、好ましくは 0.935 g/cm^3 以上 0.965 g/cm^3 以下、より好ましくは 0.940 g/cm^3 以上 0.960 g/cm^3 以下の範囲にある。他の好ましい態様では (A) 密度が 0.921 g/cm^3 以上 0.930 g/cm^3 未満、好ましくは 0.921 g/cm^3 以上 0.929 g/cm^3 以下、より好ましくは 0.922 g/cm^3 以上 0.928 g/cm^3 以下である。また他の好ましい態様は 0.850 g/cm^3 以上 0.920 g/cm^3 以下、好ましくは 0.855 g/cm^3 以上 0.915 g/cm^3 以下、さらに好ましくは 0.860 g/cm^3 以上 0.910 g/cm^3 以下の範囲にある態様である。

【 0 0 3 1 】

また、本発明に係る第 3 のエチレン系重合体は、(B) ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) により測定した重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) の比 (M_w/M_n) が 1.2~10、好ましくは 1.2~8、よ

り好ましくは 1. 2 ～ 4 の範囲にある。

また第 3 のエチレン系重合体は、(D) 該重合体の複素弾性率の角速度依存性の測定において求められる 200℃における複素弾性率 $G^*(\text{dyne/cm}^2)$ が $5.0 \times 10^5 \text{ dyne/cm}^2$ となるときの角速度 $\omega (\text{rad/sec})$ を ω_1 、200℃における複素弾性率 $G^*(\text{dyne/cm}^2)$ が $2.0 \times 10^6 \text{ dyne/cm}^2$ となるときの角速度 $\omega (\text{rad/sec})$ を ω_2 とした場合の、 ω_2/ω_1 が 18 以上、好ましくは 20 以上であり、上限は特にはないが好ましくは 60 以下である。

ω_2/ω_1 は MFR10/MFR2 よりも高いずり速度（ずり応力下）でのフローカーブの傾きを表しており、 ω_2/ω_1 が大きいということは、特に高速成形条件下での流れ性に優れることを意味する。

【0032】

ω_2/ω_1 は以下のようにして求めた。

レオメトリックス社製レオメーター RDS-II を用い、複素弾性率 ($G' (\text{dyne/cm}^2)$) の角速度 ($\omega (\text{rad/sec})$) 分散を測定した。サンプルホルダーは 25 mm ϕ の平行プレートを用い、サンプル厚みは約 2 mm とした。測定部の高温槽は窒素置換する。測定温度は 200℃とし、 $0.04 \leq \omega \leq 400$ の範囲で $G^*(\text{dyne/cm}^2)$ を測定した。データは一桁当たり 5 点測定した。 G^* が $5.0 \times 10^5 \text{ dyne/cm}^2$ のときの角速度 $\omega (\text{rad/sec})$ を ω_1 とし、 G^* が $2.0 \times 10^6 \text{ dyne/cm}^2$ のときの角速度 $\omega (\text{rad/sec})$ を ω_2 として、 ω_2/ω_1 を算出した。

【0033】

なお、分子量によっては $\omega = 400 \text{ rad/sec}$ で測定しても G^* が $2.0 \times 10^6 \text{ dyne/cm}^2$ 以下のために ω_2/ω_1 を算出出来ないといった場合も考えられる。その場合には、測定温度を低くして測定する。150℃で未滴の温度で測定する場合は、結晶を完全に融解させるために、150℃に昇温後に測定温度としてから、測定した。逆に $\omega = 0.04 \text{ rad/sec}$ で測定しても G^* が $5.0 \times 10^5 \text{ dyne/cm}^2$ 以上のために ω_2/ω_1 を算出出来ないといった場合も考えられる。その場合には、測定温度を高くして測定する。

【0034】

歪み量は、測定範囲でのトルクが検出可能で、かつトルクオーバーにならない

よう、2～25%の範囲で適宜選択した。 ω_1, ω_2 の値はチャートより読み取った。

なお第3のエチレン系重合体においては、荷重2.16kgでのMFRの値(MFR2)が、0.01～100g/10分、好ましくは0.015～50g/10分、特に0.02～30g/10分であると、さらに好ましい。

【0035】

上記第3のエチレン系重合体の一例として、密度が 0.930 g/cm^3 以上 0.970 g/cm^3 以下であって、 M_w/M_n が1.2～10、好ましくは1.2～8、より好ましくは1.2～4の範囲にあり、上記 ω_2/ω_1 が18以上である重合体、密度が 0.921 g/cm^3 以上 0.930 g/cm^3 未満であって、 M_w/M_n がたとえば1.2～4.0、好ましくは1.3～3.8、より好ましくは1.4～3.5であり、上記 ω_2/ω_1 が18以上である重合体、

密度が 0.850 g/cm^3 以上 0.920 g/cm^3 以下であって M_w/M_n が1.2～10、好ましくは1.2～8、より好ましくは1.2～4の範囲にあり、 ω_2/ω_1 が18以上である重合体などが挙げられる。

【0036】

上記のような第1～第3のエチレン系重合体は、以下に説明する本発明の第1または第2の製法において、生成重合体の密度を適宜に調整することで得られる。

本発明に係るエチレン系重合体の第1の製造方法は、置換シクロペンタジエニル基を1つ以上有する有機ハフニウム化合物と有機ホウ素化合物とを必須とするオレフィン重合触媒の存在下に

(A) 密度が $0.85 \sim 0.97 \text{ g/cm}^3$ であり、

(B) GPCにより測定した重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)との比(M_w/M_n)が1.2～10の範囲にあり、

(C) 190°C における10kg荷重でのメルトフローレート(MFR10)と、2.16kg荷重でのメルトフローレート(MFR2)との比($MFR10/MFR2$)が12～50の範囲にあるエチレン系重合体を製造することを特徴としている。

【0037】

また本発明に係るエチレン系重合体の第2の製造方法は、置換シクロペンタジエニル基を1つ以上有する有機ハフニウム化合物と有機ホウ素化合物とを必須とするオレフィン重合触媒の存在下に

(A) 密度が $0.85 \sim 0.97 \text{g/cm}^3$ であり、

(B) GPCにより測定した重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) との比 (M_w/M_n) が $1.2 \sim 10$ の範囲にあり、

(D) 該重合体の複素弾性率の角速度依存性の測定において求められる 200°C における複素弾性率 $G^*(\text{dyne/cm}^2)$ が $5.0 \times 10^5 \text{dyne/cm}^2$ となるときの角速度 ω (rad/sec)を ω_1 、

200°C における複素弾性率 $G^*(\text{dyne/cm}^2)$ が $2.0 \times 10^6 \text{dyne/cm}^2$ となるときの角速度 ω (rad/sec)を ω_2 とした場合に、

$\omega_2/\omega_1 \geq 13$ であるエチレン系重合体を製造することを特徴としている。

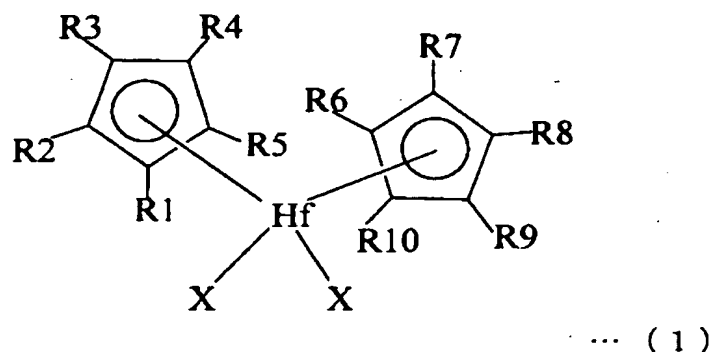
【0038】

まず、有機ハフニウム化合物について詳細に説明する。

置換シクロペンタジエニル基を1つ以上有する有機ハフニウム化合物の置換シクロペンタジエニル基は、シクロペンタジエニル基の1つ以上の水素を他の基で置換した基である。有機ハフニウム化合物の好ましい構造としては下記(1)～(3)式の構造を例示することができ、もっとも好ましい構造は、(2)式の構造である。

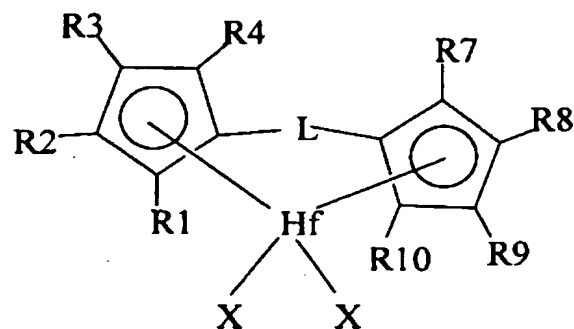
【0039】

【化1】



【0040】

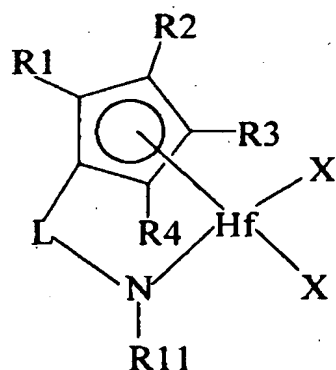
【化 2】



... (2)

【0041】

【化 3】



... (3)

【0042】

式中、Lは架橋部、R1～R10は水素もしくは置換基、R11は置換基、Xは後述の原子もしくは置換基である。

架橋部Lとしては、メチレン、エチレン、イソプロピレン、ジメチルシリレン、ジフェニルシリレン、メチルフェニルシリレンなどの架橋部が好ましく例示される。

【0043】

R1～R5のうちの一つ以上、R6からR10のうちの一つ以上、及び、R11は置換基であり、これらの置換基は同じであっても異なっても良い。置換基の種類は特に限定されないが、具体的な置換基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、t-ブチル基、ペ

ンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ペンタジエニル基、フェニル基、メチルフェニル基などのアルキル基を例として挙げる事ができ、

アルキル基以外の置換基の例としては、フッ素、臭素、塩素、トリクロロメチル基、ジクロロメチル基、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロフェニル基などのハロゲンもしくはハロゲン含有基、

メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*i*-プロポキシ基、フェノキシ基、2, 4, 6-トリメチルフェノキシ基、メトキシメチル基、2-メトキシエチル基、4-メトキシフェニル基、ホルミル基、アセチル基、ベンゾイル基、*p*-クロロベンゾイル基、*p*-メトキシベンゾイル基、アセチルオキシ基、ベンゾイルオキシ基、メトキシカルボニル基、フェノキシカルボニル基、*p*-クロロフェノキシカルボニル基などの酸素含有基、

アセトアミド基、*N*-メチルアセトアミド基、*N*-メチルベンズアミド基、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジプロピルアミノ基、ジブチルアミノ基、ジシクロヘキシルアミノ基、フェニルアミノ基、ジフェニルアミノ基、ジトリルアミノ基、ジナフチルアミノ基、メチルフェニルアミノ基、アセトイミド基、ベンズイミド基、メチルイミノ基、エチルイミノ基、プロピルイミノ基、ブチルイミノ基、フェニルイミノ基などの窒素含有基、

メチルチオ基、エチルチオ基、フェニルチオ基、メチルフェニルチオ基、ナフチルチオ基、アセチルチオ基、ベンゾイルチオ基、メチルチオカルボニル基、フェニルチオカルボニル基、スルフェニルスルホンアミド基、*N*-メチルスルホンアミド基、*N*-メチル-*p*-トルエンスルホンアミド基、スルホン酸メチル基、スルホン酸エチル基、スルホン酸フェニル基、メチルスルフォネート基、トリフルオロメタンスルフォネート基、フェニルスルフォネート基、ベンジルスルフォネート基、*p*-トルエンスルフォネート基、トリメチルベンゼンスルフォネート基、トリイソブチルベンゼンスルフォネート基、*p*-クロルベンゼンスルフォネート基、ペンタフルオロベンゼンスルフォネート基、メチルスルフィネート基、フェニルスルフィネート基、ベンジルスルフィネート基、*p*-トルエンスルフィネート基、トリメチルベンゼンスルフィネート基、ペンタフルオロベンゼンスルフィネート基

などのイオウ含有基、

ジメチルフォスフィノ基、ジフェニルフォスフィノ基、メチルホスホリル基、イソプロピルホスホリル基、フェニルホスホリル基、メチルホスホチオイル基、イソプロピルホスホチオイル基、フェニルホスホチオイル基、リン酸ジメチル基、リン酸ジイソプロピル基、リン酸ジフェニル基などのリン含有基、

などが挙げられる。その他にもXの例として後述する基を置換基として用いてもよい。

【0044】

R1～R5、および／または、R6～R10は、これらのうちの2個以上の基、好ましくは隣接する基が互いに連結して脂肪環、芳香環または、異原子（例えば窒素原子など）を含む炭化水素環を形成していてもよく、これらの環はさらに置換基を有していてもよい。本発明においては、隣接する基が互いに連結して脂肪環、芳香環を含む炭化水素環を形成することがより好ましい。隣接する基が互いに連結して脂肪環、芳香環を含む炭化水素環を形成した置換シクロペンタジエニル環の特に好ましい例としては、インデニル基、テトラヒドロインデニル基、フルオレニル基、2-メチルインデニル基、2,4-ジメチルインデニル基、2-エチルインデニル基、2-n-プロピルインデニル基、2-メチル-4-エチルインデニル基、2-メチル-4-フェニルインデニル基、2-メチル-4-(1-ナフチル)インデニル基、2-n-プロピル-4-(9-フェナントリル)インデニル基、2-メチルフルオレニル基、2-エチルフルオレニル基、2,7-ジメチルフルオレニル、2-メチル-7-エチルフルオレニル基などを挙げることができる。

【0045】

Xは水素原子、ハロゲン原子、酸素原子、炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基を示す。なおXが酸素原子である場合には、MとXとは二重結合で結合する。

【0046】

ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。

炭化水素基として具体的には、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、オクチル、ノニル、ドデシル、アイコシルなどのアルキル基；シクロペンチル、シクロヘキシル、ノルボルニル、アダマンチルなどの炭素原子数が3～30のシクロアルキル基；ビニル、プロペニル、シクロヘキセニルなどのアルケニル基；ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピルなどのアリアルアルキル基；フェニル、トリル、ジメチルフェニル、トリメチルフェニル、エチルフェニル、プロピルフェニル、ビフェニル、ナフチル、メチルナフチル、アントリル、フェナントリルなどのアリアル基などが挙げられる。またこれらの炭化水素基には、ハロゲン化炭化水素、具体的には炭素原子数1～30の炭化水素基の少なくとも一つの水素がハロゲン置換した基も含まれる。これらのうち、炭素原子数が1～20のものが好ましい。

【0047】

酸素含有基として具体的には、オキシ基；ペルオキシ基；ヒドロキシ基；ヒドロペルオキシ基；メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシなどのアルコキシ基；フェノキシ、メチルフェノキシ、ジメチルフェノキシ、ナフトキシなどのアリーロキシ基；フェニルメトキシ、フェニルエトキシなどのアリアルアルコキシ基；アセトキシ基；カルボニル基；アセチルアセトナト基（a c a c）；オキソ基などが挙げられる。

【0048】

イオウ含有基として具体的には、メチルスルフォネート、トリフルオロメタンスルフォネート、フェニルスルフォネート、ベンジルスルフォネート、p-トルエンスルフォネート、トリメチルベンゼンスルフォネート、トリイソブチルベンゼンスルフォネート、p-クロルベンゼンスルフォネート、ペンタフルオロベンゼンスルフォネートなどのスルフォネート基；メチルスルフィネート、フェニルスルフィネート、ベンジルスルフィネート、p-トルエンスルフィネート、トリメチルベンゼンスルフィネート、ペンタフルオロベンゼンスルフィネートなどのスルフィネート基；アルキルチオ基；アリアルチオ基；硫酸基；スルフィド基；ポリスルフィド基；チオラート基などが挙げられる。

【0049】

窒素含有基として具体的には、アミノ基；メチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジプロピルアミノ、ジブチルアミノ、ジシクロヘキシルアミノなどのアルキルアミノ基；フェニルアミノ、ジフェニルアミノ、ジトリルアミノ、ジナフチルアミノ、メチルフェニルアミノなどのアリールアミノ基またはアルキルアリールアミノ基；トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリフェニルアミン、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン（t m e d a）、N,N,N',N'-テトラフェニルプロピレンジアミン（t p p d a）などのアルキルまたはアリールアミン基が挙げられる。

【0050】

ホウ素含有基として具体的には、 BR_4 （Rは水素、アルキル基、置換基を有してもよいアリール基、ハロゲン原子等を示す）が挙げられる。

アルミニウム含有基として具体的には、 AlR_4 （Rは水素、アルキル基、置換基を有してもよいアリール基、ハロゲン原子等を示す）が挙げられる。

リン含有基として具体的には、トリメチルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィンなどのトリアルキルホスフィン基；トリフェニルホスフィン、トリトリルホスフィンなどのトリアリールホスフィン基；メチルホスファイト、エチルホスファイト、フェニルホスファイトなどのホスファイト基（ホスフィド基）；ホスホン酸基；ホスフィン酸基などが挙げられる。

【0051】

ハロゲン含有基として具体的には、 PF_6 、 BF_4 などのフッ素含有基、 ClO_4 、 SbCl_6 などの塩素含有基、 IO_4 などのヨウ素含有基が挙げられる。

ヘテロ環式化合物残基として具体的には、ピロール、ピリジン、ピリミジン、キノリン、トリアジンなどの含窒素化合物、フラン、ピランなどの含酸素化合物、チオフェンなどの含硫黄化合物などの残基、およびこれらのヘテロ環式化合物残基に炭素原子数が1～30、好ましくは1～20のアルキル基、アルコキシ基などの置換基がさらに置換した基などが挙げられる。

【0052】

ケイ素含有基として具体的には、フェニルシリル、ジフェニルシリル、トリメチルシリル、トリエチルシリル、トリプロピルシリル、トリシクロヘキシルシリ

ル、トリフェニルシリル、メチルジフェニルシリル、トリトリルシリル、トリナフチルシリルなどの炭化水素置換シリル基；トリメチルシリルエーテルなどの炭化水素置換シリルエーテル基；トリメチルシリルメチルなどのケイ素置換アルキル基；トリメチルシリルフェニルなどのケイ素置換アリール基などが挙げられる。

【 0 0 5 3 】

ゲルマニウム含有基として具体的には、前記ケイ素含有基のケイ素をゲルマニウムに置換した基が挙げられる。

スズ含有基としては具体的には、前記ケイ素含有基のケイ素をスズに置換した基が挙げられる。

n が 2 以上の場合は、X で示される複数の原子または基は互いに同一でも異なってもよく、また X で示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよい。

【 0 0 5 4 】

上記のように示される (1) ~ (3) 式の有機ハフニウム化合物の具体例を以下に記載するが、本発明はこれによって限定されるものではない。

(1) 式の有機ハフニウム化合物としては、ビス (メチルシクロペンタジエニル) ハフニウムジクロリド、ビス (ジメチルシクロペンタジエニル) ハフニウムジクロリド、ビス (ジメチルシクロペンタジエニル) ハフニウムエトキシクロリド、ビス (ジメチルシクロペンタジエニル) ハフニウムビス (トリフルオロメタンスルホナト)、ビス (エチルシクロペンタジエニル) ハフニウムジクロリド、ビス (メチルエチルシクロペンタジエニル) ハフニウムジクロリド、ビス (プロピルシクロペンタジエニル) ハフニウムジクロリド、ビス (メチルプロピルシクロペンタジエニル) ハフニウムジクロリド、ビス (ブチルシクロペンタジエニル) ハフニウムジクロリド、ビス (メチルブチルシクロペンタジエニル) ハフニウムジクロリド、ビス (メチルブチルシクロペンタジエニル) ハフニウムビス (メタンスルホナト)、ビス (トリメチルシクロペンタジエニル) ハフニウムジクロリド、ビス (テトラメチルシクロペンタジエニル) ハフニウムジクロリド、ビス (ペンタメチルシクロペンタジエニル) ハフニウムジクロリド、ビス (ヘキシル

シクロペンタジエニル) ハフニウムジクロリド、ビス (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) ハフニウムジクロリドなど。

【 0 0 5 5 】

(2) 式の有機ハフニウム化合物としては、rac-エチレン-ビス(インデニル) ハフニウムジクロリド、rac-エチレン-ビス(テトラヒドロインデニル)ハフニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス(2,3,5-トリメチルシクロペンタジエニル)ハフニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス [1-(4-フェニルインデニル)] ハフニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス [1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)] ハフニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-[2-メチル-4-(1-ナフチル)インデニル]} ハフニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-[2-メチル-4-(2-ナフチル)インデニル]} ハフニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-[2-メチル-4-(1-アントラセニル)インデニル]} ハフニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-[2-メチル-4-(9-アントリル)インデニル]} ハフニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-[2-メチル-4-(9-フェナントリル)インデニル]} ハフニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-[2-メチル-4-(o-クロロフェニル)インデニル]} ハフニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-[2-メチル-4-(ペンタフルオロフェニル)インデニル]} ハフニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス [1-(2-エチル-4-フェニルインデニル)] ハフニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-[2-エチル-4-(1-ナフチル)インデニル]} ハフニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-[2-エチル-4-(9-フェナントリル)インデニル]} ハフニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス [1-(2-n-プロピル-4-フェニルインデニル)] ハフニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-[2-n-プロピル-4-(1-ナフチル)インデニル]} ハフニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-[2-n-プロピル-4-(9-フェナントリル)インデニル]} ハフニウムジクロリド、エチレン [2-メチル-4-(9-フェナントリル)-1-インデニル] (9-フルオレニル)ハフニウムジクロリド、エチレン [2-メチル-4-(9-フェナントリル)-1-インデニル] (2,7-ジメチル-9-フルオレニル)ハフニウムジクロリド、ジメチルシリレン(9-フルオレニル)(3-t-ブチルシクロ

ペンタジエニル)ハフニウムジクロリド、ジフェニルシリレン(9-フルオレニル)(3-t-ブチルシクロペンタジエニル)ハフニウムジクロリドなど。

【0056】

(3) 式の有機ハフニウム化合物としては、(t-ブチルアミド)(テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル)-1,2-エタンジイルハフニウムジクロリド、(t-ブチルアミド)(テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル)-1,2-エタンジイルハフニウムジメチル、(メチルアミド)(テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル)-1,2-エタンジイルハフニウムジクロリド、(エチルアミド)(テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル)メチレンハフニウムジクロリド、(t-ブチルアミド)ジメチル(テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル)シランハフニウムジクロリド、(t-ブチルアミド)ジベンジル(テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル)シランハフニウムジクロリド、(t-ブチルアミド)ジメチル(テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル)シランハフニウムジベンジル、(ベンジルアミド)ジメチル(テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル)シランハフニウムジクロリド、(フェニルホスフィド)ジメチル(テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル)シランハフニウムジベンジルなど。

【0057】

上記の中では(2)式で表わされる有機ハフニウムがより好ましく、これらの中で特に好ましいのは、エチレンビス(インデニル)ジメチルハフニウム、エチレンビス(インデニル)ジエチルハフニウム、エチレンビス(インデニル)ジフェニルハフニウム、エチレンビス(インデニル)メチルハフニウムモノクロリド、エチレンビス(インデニル)エチルハフニウムモノクロリド、エチレンビス(インデニル)メチルハフニウムモノブロミド、エチレンビス(インデニル)ハフニウムジクロリド、エチレンビス(インデニル)ハフニウムジブロミド、エチレンビス(4,5,6,7-テトラヒドロ-1-インデニル)ジメチルハフニウム、エチレンビス(4,5,6,7-テトラヒドロ-1-インデニル)メチルハフニウムモノクロリド、エチレンビス(4,5,6,7-テトラヒドロ-1-インデニル)ハフニウムジクロリド、エチレンビス(4,5,6,7-テトラヒドロ-1-インデニル)ハフニウムジブロミド、エチレンビス(4-メチル-1-インデニル)ハフニウムジク

ロリド、エチレンビス（5-メチル-1-インデニル）ハフニウムジクロリド、エチレンビス（6-メチル-1-インデニル）ハフニウムジクロリド、エチレンビス（7-メチル-1-インデニル）ハフニウムジクロリド、エチレンビス（5-メトキシ-1-インデニル）ハフニウムジクロリド、エチレンビス（2,3-ジメチル-1-インデニル）ハフニウムジクロリド、エチレンビス（4,7-ジメチル-1-インデニル）ハフニウムジクロリド、エチレンビス（4,7-ジメトキシ-1-インデニル）ハフニウムジクロリドである。

【 0 0 5 8 】

上記の有機ハフニウム化合物には、少量のジルコニウムまたはチタンなどが含まれていても差しつかえない。その際、ジルコニウムまたはチタンの含有量は1重量%以下が好ましく、より好ましくは0.7重量%以下、さらに好ましくは0.5重量%以下である。

上記の有機ハフニウム化合物は、単独で用いても2種類以上を組み合わせ用いてもよく、有機ハフニウム化合物以外のエチレン系重合用触媒と組み合わせ用いてもよい。

【 0 0 5 9 】

また、上記の有機ハフニウム化合物は、有機担体もしくは無機担体に担持して使用してもよい。これらの担体は単独で用いても2種以上組み合わせて用いてもよく複酸化物であってもよい。これらの担体への担持方法は従来公知のいずれの方法を用いてもよい。無機担体としては、シリカ、アルミナ、塩化マグネシウム、粘土鉱物、マグネシア、ジルコニア、チタニア、塩化マンガン、塩化ニッケル、塩化カルシウムなどが例として挙げられ、有機担体としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリ（3-メチル-1-ブテン）、ポリ（4-メチル-1-ペンテン）、ポリスチレン、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体などが例として挙げられる。上記の有機ハフニウム化合物は単独で上記の担体に担体に担持されていてもよく、2種以上組み合わせて担持されてもよい。また、上記の有機ハフニウム化合物は、後述する有機ホウ素化合物および／または有機アルミニウム化合物と組み合わせ担持されていてもよい。

【 0 0 6 0 】

有機ホウ素化合物としては、トリフェニルボロン、トリス（4-フルオロフェニル）ボロン、トリス（3,5-ジフルオロフェニル）ボロン、トリス（4-フルオロメチルフェニル）ボロン、トリス（ペンタフルオロフェニル）ボロン、トリス（p-トリル）ボロン、トリス（o-トリル）ボロン、トリス（3,5-ジメチルフェニル）ボロン、テキシルボラン、ジシクロヘキシルボラン、ジシァミルボラン、ジイソピノカンフェニルボラン、9-ボラビシクロ[3.3.1]ノナン、ジメチルボラン、ジクロロボラン、カテコールボラン、B-ブromo-9-ボラビシクロ[3.3.1]ノナン、ボラン-トリエチルアミン錯体、ボラン-メチルスルフィド錯体などが挙げられる。

【0061】

また、有機ホウ素化合物としてイオン性ホウ素化合物を使用してもよい。このような化合物としては、トリエチルアンモニウムテトラ（フェニル）ホウ素、トリプロピルアンモニウムテトラ（フェニル）ホウ素、トリメチルアンモニウムテトラ（p-トリル）ホウ素、トリメチルアンモニウムテトラ（o-トリル）ホウ素、トリ（n-ブチル）アンモニウムテトラ（ペンタフルオロフェニル）ホウ素、トリプロピルアンモニウムテトラ（o,p-ジメチルフェニル）ホウ素、トリ（n-ブチル）アンモニウムテトラ（p-トリフルオロメチルフェニル）ホウ素、N,N-ジメチルアニリニウムテトラ（フェニル）ホウ素、ジシクロヘキシルアンモニウムテトラ（フェニル）ホウ素、トリフェニルカルベニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、ビス[トリ（n-ブチル）アンモニウム]ノナボレート、ビス[トリ（n-ブチル）アンモニウム]デカボレートなどを挙げることができる。

【0062】

上記の有機ホウ素化合物は、単独で用いても2種以上組み合わせて用いても良い。また、以下に例示する有機アルミニウム化合物と組み合わせて用いることも可能である。

有機アルミニウム化合物としては、例えば、下記一般式で示される化合物を例示することができる。

【0063】



(式中、 R^a は炭素原子数 1～12 の炭化水素基を示し、X はハロゲンまたは水素を示し、n は 0～3 である。)

R^a は、炭素原子数 1～12 の炭化水素基、例えばアルキル基、シクロアルキル基またはアリール基であるが、具体的には、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、イソブチル、ペンチル、ヘキシル、オクチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、フェニル、トリルなどである。

【0064】

このような有機アルミニウム化合物として具体的には、

トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリ2-エチルヘキシルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム；

トリイソプレニルアルミニウムなどのトリアルケニルアルミニウム；

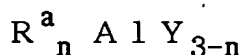
ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジイソプロピルアルミニウムクロリド、ジイソブチルアルミニウムクロリド、ジメチルアルミニウムブロミドなどのジアルキルアルミニウムハライド、メチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、イソプロピルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキブロミドなどのアルキルアルミニウムセスキハライド；

メチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、イソプロピルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジブロミドなどのアルキルアルミニウムジハライド；

ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライド、エチルアルミニウムジハイドライドなどのアルキルアルミニウムハイドライドなどが挙げられる。

【0065】

また有機アルミニウム化合物として、下記一般式で示される化合物を用いることもできる。



上記式において、 R^a は上記と同様であり、

Yは、 $-\text{OR}^b$ 基、 $-\text{OSiR}^c_3$ 基、 $-\text{OAlR}^d_2$ 基、 $-\text{NR}^e_2$ 基、 $-\text{SiR}^f_3$ 基または $-\text{N}(\text{R}^g)\text{AlR}^h_2$ 基であり、nは1~2であり、 R^b 、 R^c 、 R^d および R^h は、メチル、エチル、イソプロピル、イソブチル、シクロヘキシル、フェニルなどであり、 R^e は水素原子、メチル、エチル、イソプロピル、フェニル、トリメチルシリルなどであり、 R^f および R^g はメチル、エチルなどである。

【0066】

このような有機アルミニウム化合物として具体的には、以下のような化合物を例示できる。

(i) $\text{R}^a_n \text{Al}(\text{OR}^b)_{3-n}$ で表される化合物、例えばジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジイソブチルアルミニウムメトキシドなど、

(ii) $\text{R}^a_n \text{Al}(\text{OSiR}^c)_{3-n}$ で表される化合物、例えば $\text{Et}_2\text{Al}(\text{OSiMe}_3)$ 、 $(\text{iso-Bu})_2\text{Al}(\text{OSiMe}_3)$ 、 $(\text{iso-Bu})_2\text{Al}(\text{OSiEt}_3)$ など、

(iii) $\text{R}^a_n \text{Al}(\text{OAlR}^d_2)_{3-n}$ で表される化合物、例えば $\text{Et}_2\text{AlOAlEt}_2$ 、 $(\text{iso-Bu})_2\text{AlOAl}(\text{iso-Bu})_2$ など、

(iv) $\text{R}^a_n \text{Al}(\text{NR}^e_2)_{3-n}$ で表される化合物、例えば $\text{Me}_2\text{AlNEt}_2$ 、 Et_2AlNHMe 、 Me_2AlNHEt 、 $\text{Et}_2\text{AlN}(\text{Me}_3\text{Si})_2$ 、 $(\text{iso-Bu})_2\text{AlN}(\text{Me}_3\text{Si})_2$ など、

(v) $\text{R}^a_n \text{Al}(\text{SiR}^f_3)_{3-n}$ で表される化合物、例えば $(\text{iso-Bu})_2\text{AlSiMe}_3$ など、

(vi) $\text{R}^a_n \text{Al}[\text{N}(\text{R}^g) - \text{AlR}^h_2]_{3-n}$ で表される化合物、例えば $\text{Et}_2\text{AlN}(\text{Me}) - \text{AlEt}_2(\text{iso-Bu})_2$ 、 $\text{AlN}(\text{Et})\text{Al}(\text{iso-Bu})_2$ など。

【0067】

またこれに類似した化合物、例えば酸素原子、窒素原子を介して2以上のアルミニウムが結合した有機アルミニウム化合物を挙げることができる。

具体的には、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlOAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 、 $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{AlOAl}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlN}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ など。

さらにメチルアルミノキサン、エチルアルミノキサン、プロピルアルミノキサ

ン、ブチルアルミノキサンなどのアルミノキサン類を挙げることができる。

【0068】

また、下記一般式で表されるの有機アルミニウム化合物を用いることもできる。



(式中、 R^a 、X、Yは上記と同様である)

本発明においては、上記のような有機アルミニウムを使用する方が好ましく、該有機アルミニウム化合物がトリアルキルアルミニウムであることがより好ましい。

【0069】

上記のような有機ハフニウム化合物および有機ホウ素化合物を必須とするオレフィン重合用触媒は、予備重合をしてもよい。予備重合を行う方法に特に制限はないが、例えば不活性溶媒の共存下で行うことができ、不活性溶媒にオレフィンおよび各触媒成分を加え、比較的温和な条件下で予備重合を行うことが好ましい。この際、生成した予備重合体が重合媒体に溶解する条件下に行ってもよいし、溶解しない条件下に行ってもよいが、好ましくは溶解しない条件下に行う。

【0070】

予備重合に用いられるオレフィンとしては、炭素原子数2以上の α -オレフィンが挙げられ、具体的には、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4,4-ジメチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ヘキセン、4-エチル-1-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどが挙げられる。これらは2種以上併用してもよい。また予備重合で用いられる α -オレフィンは、後述するオレフィン重合で用いられる α -オレフィンと同一であっても、異なってもよいが、オレフィン重合に用いるオレフィンと同一のものが好ましい。

【0071】

また上記不活性溶媒として具体的には、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサ

ン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油などの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；エチレンクロリド、クロルベンゼンなどのハロゲン化炭化水素などが挙げられる。これらは組み合わせて用いてもよい。

【 0 0 7 2 】

これらの不活性溶媒のうちでは、特に脂肪族炭化水素を用いることが好ましい。予備重合は、 α -オレフィンが液状となる状態で行うこともできるし、気相条件下で行うことも可能である。また予備重合は、バッチ式、半連続式、連続式のいずれにおいても行うことができる。さらに予備重合では、本重合における系内の触媒濃度よりも高い濃度の触媒を用いることが好ましい。

【 0 0 7 3 】

上記エチレン系重合体は、上記の触媒の存在下に、エチレン単独もしくはエチレンと上述したような炭素原子数 3 ～ 2 0 のオレフィンとを共重合（以下、単に「オレフィン重合」ということがある。）させて得られる。

オレフィン重合は、溶液重合、懸濁重合などの液相重合法あるいは気相重合法のいずれにおいても実施することができる。懸濁重合の反応溶媒としては、前述の不活性溶媒を用いることもできるし、反応温度において液状のオレフィンを用いることもできる。本発明においては液相重合が好ましく、溶液重合がより好ましい。反応温度は、通常 0℃ ～ 190℃、好ましくは 40℃ ～ 180℃、より好ましくは 50℃ ～ 170℃、さらに好ましくは 60℃ ～ 160℃ の範囲である。反応温度がこれらの範囲よりも低い場合でも高い場合でも温度の保持が工業的に難しくなり、製造において不利となる。重合圧力は、通常 0.01 ～ 10 MPa、好ましくは 0.1 ～ 5 MPa である。オレフィン重合はバッチ式、半連続式、連続式のいずれにおいても行うことができ、2 段以上に分けて行う場合は、反応条件は同じであっても異なってもよい。重合体の分子量は水素および／または重合温度によって調節することができる。

【 0 0 7 4 】

また、重合体の密度は、 α -オレフィンの添加量および／または重合温度によ

って適宜に調節できる。

したがって、本発明に係る第1のエチレン系重合体は、たとえば

炭素数3以上の α -オレフィンを添加せずにエチレン重合を100℃のような比較的高温で行うこと、あるいは

エチレン100リットルに対してヘキセンなどの α -オレフィンを少量(1ml程度)添加し、60~80℃で重合することで得られる。

【0075】

また、本発明に係る第2のエチレン系重合体は、たとえば

エチレン0.9Mpaの80℃、1.5時間の加圧スラリー重合においてヘキセンを40ml程度添加するか、またはヘキセンよりも炭素数の少ない α -オレフィンをこの時よりも多く添加することで得られる。

また、本発明に係る第3のエチレン系重合体は、上記第1、第2の重合体と同様の方法で得ることができる。

【0076】

本発明に係るエチレン系重合体は、熱可塑性樹脂、充填剤、核剤、高分子に用いられる添加剤を任意の割合で配合することができ、また架橋、発泡等の2次変性をしてよい。本発明に係るエチレン系重合体は樹脂の改質剤として有用であり、熱可塑性樹脂と配合する場合は、本願エチレン系重合体と熱可塑性樹脂との比率は99.9/0.1~0.1/99.9である。

【0077】

熱可塑性樹脂としては、ポリオレフィン、ポリアミド、ポリエステルおよびポリアセタール等の結晶性熱可塑性樹脂；ポリスチレン、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体(ABS)、ポリカーボネート、ポリフェニレンオキサイド、ポリアクリレート等の非結晶性熱可塑性樹脂が用いられる。ポリ塩化ビニルも好ましく用いられる。

【0078】

上記ポリオレフィンとして具体的には、エチレン系重合体、プロピレン系重合体、ブテン系重合体、4-メチル-1-ペンテン系重合体、3-メチル-1-ブテン系重合体、ヘキセン系重合体などが挙げられる。中でも、エチレン系重合体、プロピレ

ン系重合体、4-メチル-1-ペンテン系重合体が好ましく、エチレン系重合体である場合は本発明に係るエチレン系重合体であっても従来のエチレン系重合体であってもよく、エチレン・極性基含有ビニル共重合体であってもよいが、従来のエチレン系重合体がより好ましい。

【0079】

上記ポリエステルとして具体的には、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンテレフタレート等の芳香族系ポリエステル；ポリカプロラクトン、ポリヒドロキシブチレートなどを挙げることができる。

上記ポリアミドとして具体的には、ナイロン-6、ナイロン-66、ナイロン-10、ナイロン-12、ナイロン-46等の脂肪族ポリアミド、芳香族ジカルボン酸と脂肪族ジアミンより製造される芳香族ポリアミドなどを挙げることができる。

【0080】

上記ポリアセタールとして具体的には、ポリホルムアルデヒド（ポリオキシメチレン）、ポリアセトアルデヒド、ポリプロピオンアルデヒド、ポリブチルアルデヒドなどを挙げることができる。中でも、ポリホルムアルデヒドが特に好ましい。

上記ポリスチレンは、スチレンの単独重合体であってもよく、スチレンとアクリロニトリル、メタクリル酸メチル、 α -メチルスチレンとの二元共重合体であってもよい。

【0081】

上記ABSとしては、アクリロニトリルから誘導される構成単位を20～35モル%の量で含有し、ブタジエンから誘導される構成単位を20～30モル%の量で含有し、スチレンから誘導される構成単位を40～60モル%の量で含有するABSが好ましく用いられる。

上記ポリカーボネートとしては、ビス（4-ヒドロキシフェニル）メタン、1,1-ビス（4-ヒドロキシフェニル）エタン、2,2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン、2,2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）ブタンなどから得られるポリマーを挙げることができる。中でも、2,2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパンから得

られるポリカーボネートが特に好ましい。

【 0 0 8 2 】

上記ポリフェニレンオキシドとしては、ポリ（2,6-ジメチル-1,4-フェニレンオキシド）を用いることが好ましい。

上記ポリアクリレートとしては、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルアクリレートを用いることが好ましい。

上記のような熱可塑性樹脂は、単独で用いてもよく、また2種以上組み合わせて用いてもよい。特に好ましい熱可塑性樹脂はポリオレフィンであって、エチレン系重合体がより特に好ましい。

【 0 0 8 3 】

本発明に係るエチレン系重合体は、上記熱可塑性樹脂に加えてさらに架橋剤、充填剤、架橋促進剤、架橋助剤、軟化剤、粘着付与剤、老化防止剤、発泡剤、加工助剤、密着性付与剤、無機充填剤、有機フィラー、結晶核剤、耐熱安定剤、耐候安定剤、帯電防止剤、着色剤、滑剤、難燃剤、ブルーミング防止剤などを含んでいてもよい。

【 0 0 8 4 】

架橋剤としては、イオウ、イオウ化合物および有機過酸化化物などが挙げられる。1分半減期温度が130～200℃である有機過酸化化物が好ましく、具体的にはジクミルパーオキシド、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、ジ-*t*-ブチルパーオキシ-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、*t*-ブチルクミルパーオキシド、ジ-*t*-アミルパーオキシド、*t*-ブチルヒドロパーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ-（*t*-ブチルパーオキシ）-ヘキサンなどが好ましい。なお、架橋剤として有機過酸化化物を用いる場合には、架橋助剤を併用することが好ましい。

【 0 0 8 5 】

上記のような各種架橋剤のうち、イオウまたはイオウ系化合物、特にイオウを用いると優れた特性の架橋物を得ることができるため好ましいが、有機過酸化化物が、特に架橋効率に優れているためより好ましい。

架橋促進剤として具体的には、*N*-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド（CBZ）、*N*-オキシジエチレン-2-ベンゾチアゾールスルフェン

アミド、N,N-ジイソプロピル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-(2,4-ジニトロフェニル)メルカプトベンゾチアゾールなどが用いられる。

【 0 0 8 6 】

架橋助剤は、有機過酸化物架橋の際に用いられ、該架橋助剤として具体的には、イオウ；p-キノンジオキシム、p,p'-ジベンゾイルキノンジオキシムなどのキノンジオキシム系化合物；および多官能性モノマー、たとえばトリメチロールプロパントリアクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレートなどの（メタ）アクリレート系化合物；ジアリルフタレート、トリアリルシアヌレートなどのアリル系化合物；N,N'-m-フェニレンビスマレイミドなどのマレイミド系化合物；ジビニルベンゼンなどが挙げられる。

【 0 0 8 7 】

軟化剤としては、従来ポリオレフィンに配合されている軟化剤が広く用いられ、具体的には、プロセスオイル、潤滑油、パラフィン、流動パラフィン、石油アスファルト、ワセリンなどの石油系軟化剤；コールタール、コールタールピッチなどのコールタール系軟化剤；ヒマシ油、アマニ油、ナタネ油、ヤシ油などの脂肪油系軟化剤；トール油；サブ；蜜ロウ、カルナウバロウ、ラノリンなどのロウ類；リシノール酸、パルミチン酸、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸カルシウム、ラウリン酸亜鉛などの脂肪酸および脂肪酸塩；石油樹脂、アタクチックポリプロピレン、クマロンインデン樹脂などの合成高分子物質が挙げられる。なかでも石油系軟化剤が好ましく用いられ、特にプロセスオイルが好ましく用いられる。

【 0 0 8 8 】

発泡剤としては、一般的にポリオレフィンを発泡成形する際に用いられる発泡剤を広く使用することができ、具体的には、重炭酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、重炭酸アンモニウム、炭酸アンモニウム、亜硝酸アンモニウムなどの無機発泡剤、N,N'-ジメチル-N,N'-ジニトロソテレフタルアミド、N,N'-ジニトロソペンタメチレンテトラミンなどのニトロソ化合物、アゾジカルボンアミド、アゾビスイソブチロニトリル、アゾシクロヘキシルニトリル、アゾジアミノベンゼン、バリ

ウムアゾジカルボキシレートなどのアゾ化合物、ベンゼンスルホニルヒドラジド、トルエンスルホニルヒドラジド、*p,p'*-オキシビス（ベンゼンスルホニルヒドラジド）、ジフェニルスルホン-3,3'-ジスルホニルヒドラジドなどのスルホニルヒドラジド化合物、カルシウムアジド、4,4-ジフェニルジスルホニルアジド、*p*-トルエンスルホニルアジドなどのアジド化合物が挙げられる。これらのうちでは、ニトロソ化合物、アゾ化合物、アジド化合物が好ましい。

【0089】

また発泡剤とともに発泡助剤を用いることもでき、発泡助剤を併用すると、発泡剤の分解温度の低下、分解促進、気泡の均一化などの効果がある。このような発泡助剤としては、サリチル酸、フタル酸、ステアリン酸、しゅう酸などの有機酸、尿素またはその誘導体などが挙げられる。

加工助剤としては、リシノール酸、ステアリン酸、パルチミン酸、ラウリン酸などの酸、これら高級脂肪酸の塩たとえばステアリン酸バリウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウムまたはエステル類などが挙げられる。

【0090】

密着性付与剤は、架橋物と塗膜などの加飾層との密着性を改良するものであり、たとえば有機スズ化合物、第3級アミン化合物、水酸基含有（共）重合体、金属水酸化物などが挙げられる。

無機充填剤としては、シリカ、珪藻土、アルミナ、酸化チタン、酸化マグネシウム、軽石粉、軽石バルーン、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、塩基性炭酸マグネシウム、ドロマイト、硫酸カルシウム、チタン酸カルシウム、硫酸バリウム、亜硫酸カルシウム、タルク、クレー、マイカ、アスベスト、ガラス繊維、ガラスフレーク、ガラスビーズ、ケイ酸カルシウム、モンモリロナイト、ベントナイト、グラファイト、アルミニウム粉、硫化モリブデンなどが挙げられる。

【0091】

中でも層状化合物が好ましく、さらには分散媒に対して膨潤・へき開性を有する粘土鉱物が特に好ましく用いられる。かかる粘土鉱物は、一般に、シリカの四面体層の上部に、アルミニウムやマグネシウムなどを中心金属にした八面体層を

有する2層構造を有するタイプと、シリカの四面体層が、アルミニウムやマグネシウムなどを中心金属にした八面体層を両側から挟んでなる3層構造を有するタイプに分類される。前者の2層構造タイプとしては、カオリナイト族、アンチゴライト族などを挙げることができ、後者の3層構造タイプとしては、層間カチオンの数によってスメクタイト族、バーミキュライト族、マイカ族等を挙げることができる。

【0092】

これらの粘土鉱物としては、より具体的には、カオリナイト、ディッカイト、ナクライト、ハロイサイト、アンチゴライト、クリソタイル、パイロフィライト、モンモリロナイト、バイデライト、ノントロナイト、サポナイト、ソーコナイト、スチブンサイト、ヘクトライト、テトラシリリックマイカ、ナトリウムテニオライト、白雲母、マーガライト、タルク、バーミキュライト、金雲母、ザンソフィライト、緑泥石などを挙げることができる。

【0093】

また、粘土鉱物を有機物で処理したもの（以下、有機修飾粘土鉱物と称する場合もある）も無機層状化合物として用いることができる（なお、有機物で処理した粘土鉱物に関しては、朝倉書店、「粘土の事典」参照）。

上記粘土鉱物の中でも、膨潤性またはへき開性の観点から、スメクタイト族、バーミキュライト族およびマイカ族が好ましく、さらに好ましくはスメクタイト族が好ましい。スメクタイト族としては、モンモリロナイト、バイデライト、ノントロナイト、サポナイト、ソーコナイト、スチブンサイト、ヘクトライトを例示できる。

【0094】

無機層状化合物を膨潤またはへき開させる分散媒は、例えば天然の膨潤性粘土鉱物の場合、水、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、エチレングリコール、ジエチレングリコールなどのアルコール類、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、アセトンなどが挙げられ、水やメタノール等のアルコール類がより好ましい。

【0095】

また、有機修飾粘土鉱物の場合、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類、エチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類、n-ペンタン、n-ヘキサン、n-オクタンなどの脂肪族炭化水素類、クロロベンゼン、四塩化炭素、クロロホルム、ジクロロメタン、1,2-ジクロロエタン、パークロロエチレンなどのハロゲン化炭化水素類、酢酸エチル、メタアクリル酸メチル（MMA）、フタル酸ジオクチル（DOP）、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、メチルセロソルブ、シリコンオイルなどが挙げられる。

【0096】

結晶核剤としては、従来知られている種々の核剤が特に制限されることなく用いられる。結晶核剤として下記に挙げる芳香族リン酸エステル塩、ベンジリデンソルビトール、芳香族カルボン酸、ロジン系核剤などが例示される。

芳香族リン酸エステル塩として具体的には、ナトリウム-2,2'-メチレン-ビス（4,6-ジ-t-ブチルフェニル）フォスフェート、ナトリウム-2,2'-エチリデン-ビス（4,6-ジ-t-ブチルフェニル）フォスフェート、リチウム-2,2'-メチレン-ビス（4,6-ジ-t-ブチルフェニル）フォスフェート、リチウム-2,2'-エチリデン-ビス（4,6-ジ-t-ブチルフェニル）フォスフェート、ナトリウム-2,2'-エチリデン-ビス（4-i-プロピル-6-t-ブチルフェニル）フォスフェート、リチウム-2,2'-メチレン-ビス（4-メチル-6-t-ブチルフェニル）フォスフェート、リチウム-2,2'-メチレン-ビス（4-エチル-6-t-ブチルフェニル）フォスフェート、カルシウム-ビス [2,2'-チオビス（4-メチル-6-t-ブチルフェニル）フォスフェート]、カルシウム-ビス [2,2'-チオビス（4-エチル-6-t-ブチルフェニル）フォスフェート]、カルシウム-ビス [2,2'-チオビス-（4,6-ジ-t-ブチルフェニル）フォスフェート]、マグネシウム-ビス [2,2'-チオビス（4,6-ジ-t-ブチルフェニル）フォスフェート]、マグネシウム-ビス [2,2'-チオビス-（4-t-オクチルフェニル）フォスフェート]、ナトリウム-2,2'-ブチリデン-ビス（4,6-ジ-メチルフェニル）フォスフェート、ナトリウム-2,2'-ブチリデン-ビス（4,6-ジ-t-ブチルフェニル）フォスフェート、ナトリウム-2,2'-t-オクチルメチレン-ビス（4,6-ジ-メチルフェニル）フォスフェート、ナトリウム-2,2'-t-オクチルメチレン-ビス（4,6-ジ-t-ブ

チルフェニル)フォスフェート、カルシウム-ビス-(2,2'-メチレン-ビス(4,6-ジ-t-ブチルフェニル)フォスフェート)、マグネシウム-ビス[2,2'-メチレン-ビス(4,6-ジ-t-ブチルフェニル)フォスフェート]、バリウム-ビス[2,2'-メチレン-ビス(4,6-ジ-t-ブチルフェニル)フォスフェート]、ナトリウム-2,2'-メチレン-ビス(4-メチル-6-t-ブチルフェニル)フォスフェート、ナトリウム-2,2'-メチレン-ビス(4-エチル-6-t-ブチルフェニル)フォスフェート、ナトリウム(4,4'-ジメチル-5,6'-ジ-t-ブチル-2,2'-ビフェニル)フォスフェート、カルシウム-ビス[(4,4'-ジメチル-6,6'-ジ-t-ブチル-2,2'-ビフェニル)フォスフェート]、ナトリウム-2,2'-エチリデン-ビス(4-m-ブチル-6-t-ブチルフェニル)フォスフェート、ナトリウム-2,2'-メチレン-ビス(4,6-ジ-メチルフェニル)フォスフェート、ナトリウム-2,2'-メチレン-ビス(4,6-ジ-エチルフェニル)フォスフェート、カリウム-2,2'-エチリデン-ビス(4,6-ジ-t-ブチルフェニル)フォスフェート、カルシウム-ビス[2,2'-エチリデン-ビス(4,6-ジ-t-ブチルフェニル)フォスフェート]、マグネシウム-ビス[2,2'-エチリデン-ビス(4,6-ジ-t-ブチルフェニル)フォスフェート]、バリウム-ビス[2,2'-エチリデン-ビス(4,6-ジ-t-ブチルフェニル)フォスフェート]、アルミニウム-トリス[2,2'-メチレン-ビス(4,6-ジ-t-ブチルフェニル)フォスフェート]およびアルミニウム-トリス[2,2'-エチリデン-ビス(4,6-ジ-t-ブチルフェニル)フォスフェート]およびこれらの2個以上の混合物を例示することができる。特にナトリウム-2,2'-メチレン-ビス(4,6-ジ-t-ブチルフェニル)フォスフェートが好ましい。

【0097】

芳香族リン酸エステル塩として具体的には、ナトリウム-ビス(4-t-ブチルフェニル)フォスフェート、ナトリウム-ビス(4-メチルフェニル)フォスフェート、ナトリウム-ビス(4-エチルフェニル)フォスフェート、ナトリウム-ビス(4-i-プロピルフェニル)フォスフェート、ナトリウム-ビス(4-t-オクチルフェニル)フォスフェート、カリウム-ビス(4-t-ブチルフェニル)フォスフェート、カルシウム-ビス(4-t-ブチルフェニル)フォスフェート、マグネシウム-ビス(4-t-ブチルフェニル)フォスフェート、リチウム-ビス(4-t-ブチルフェニル)フォスフェート、アルミニウム-ビス(4-t-ブチルフェニル)フォスフェート

およびこれらの2種以上の混合物を例示することができる。特にナトリウム-ビス(4-*t*-ブチルフェニル)フォスフェートが好ましい。

【0098】

ベンジリデンソルビトールとして具体的には、1,3,2,4-ジベンジリデンソルビトール、1,3-ベンジリデン-2,4-*p*-メチルベンジリデンソルビトール、1,3-ベンジリデン-2,4-*p*-エチルベンジリデンソルビトール、1,3-*p*-メチルベンジリデン-2,4-ベンジリデンソルビトール、1,3-*p*-エチルベンジリデン-2,4-ベンジリデンソルビトール、1,3-*p*-メチルベンジリデン-2,4-*p*-エチルベンジリデンソルビトール、1,3-*p*-エチルベンジリデン-2,4-*p*-メチルベンジリデンソルビトール、1,3,2,4-ジ(*p*-メチルベンジリデン)ソルビトール、1,3,2,4-ジ(*p*-エチルベンジリデン)ソルビトール、1,3,2,4-ジ(*p*-*n*-プロピルベンジリデン)ソルビトール、1,3,2,4-ジ(*p*-*i*-プロピルベンジリデン)ソルビトール、1,3,2,4-ジ(*p*-*n*-ブチルベンジリデン)ソルビトール、1,3,2,4-ジ(*p*-*s*-ブチルベンジリデン)ソルビトール、1,3,2,4-ジ(*p*-*t*-ブチルベンジリデン)ソルビトール、1,3,2,4-ジ(2',4'-ジメチルベンジリデン)ソルビトール、1,3,2,4-ジ(*p*-メトキシベンジリデン)ソルビトール、1,3,2,4-ジ(*p*-エトキシベンジリデン)ソルビトール、1,3-ベンジリデン-2,4-*p*-クロルベンジリデンソルビトール、1,3-*p*-クロルベンジリデン-2,4-ベンジリデンソルビトール、1,3-*p*-クロルベンジリデン-2,4-*p*-メチルベンジリデンソルビトール、1,3-*p*-クロルベンジリデン-2,4-*p*-エチルベンジリデンソルビトール、1,3-*p*-メチルベンジリデン-2,4-*p*-クロルベンジリデンソルビトール、1,3-*p*-エチルベンジリデン-2,4-*p*-クロルベンジリデンソルビトールおよび1,3,2,4-ジ(*p*-クロルベンジリデン)ソルビトールおよびこれらの2個以上の混合物を例示でき、特に1,3,2,4-ジベンジリデンソルビトール、1,3,2,4-ジ(*p*-メチルベンジリデン)ソルビトール、1,3,2,4-ジ(*p*-エチルベンジリデン)ソルビトール、1,3-*p*-クロルベンジリデン-2,4-*p*-メチルベンジリデンソルビトール、1,3,2,4-ジ(*p*-クロルベンジリデン)ソルビトールおよびそれらの2種以上の混合物が好ましい。

【0099】

芳香族カルボン酸としては、アルミニウムヒドロキシジパラ-*t*-ブチルベンゾエ

ートなどを挙げるができる。

ロジン系の結晶核剤としては、例えばロジン酸の金属塩があり、ロジン酸の金属塩とは、ロジン酸と金属化合物との反応生成物をいう。ロジン酸としては、ガムロジン、トール油ロジン、ウッドロジンなどの天然ロジン；不均化ロジン、水素化ロジン、脱水素化ロジン、重合ロジン、 α, β -エチレン性不飽和カルボン酸変性ロジンなどの各種変性ロジン；前記天然ロジンの精製物、変性ロジンの精製物などを例示できる。なお、前記 α, β -エチレン性不飽和カルボン酸変性ロジンの調製に用いられる不飽和カルボン酸としては、たとえばマレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、無水イタコン酸、シトラコン酸、アクリル酸、メタクリル酸などを挙げるができる。これらの中では、天然ロジン、変性ロジン、天然ロジンの精製物および変性ロジンの精製物からなる群より選ばれる少なくとも一種のロジン酸であることが好ましい。ここで、ロジン酸は、ピマル酸、サンダラコピマル酸、パラストリン酸、イソピマル酸、アビエチン酸、デヒドロアビエチン酸、ネオアビエチン酸、ジヒドロピマル酸、ジヒドロアビエチン酸、テトラヒドロアビエチン酸などから選ばれる樹脂酸を複数含んでいる。

【0100】

前記ロジン酸と反応して金属塩を形成する金属化合物としては、ナトリウム、カリウム、マグネシウムなどの金属元素を有し、かつ前記ロジン酸と造塩する化合物が挙げられる。具体的には、前記金属の塩化物、硝酸塩、酢酸塩、硫酸塩、炭酸塩、酸化物、水酸化物などが挙げられる。

その他の結晶核剤としては、高融点ポリマー、芳香族カルボン酸や脂肪族カルボン酸の金属塩、無機化合物などを例示できる。

【0101】

高融点ポリマーとしては、ポリビニルシクロヘキサン、ポリビニルシクロペンタンなどのポリビニルシクロアルカン、ポリ3-メチル-1-ペンテン、ポリ3-メチル-1-ブテン、ポリアルケニルシランなどが挙げられる。

芳香族カルボン酸や脂肪族カルボン酸の金属塩としては、安息香酸アルミニウム塩、p-t-ブチル安息香酸アルミニウム塩、アジピン酸ナトリウム、チオフェネカルボン酸ナトリウム、ピローレカルボン酸ナトリウムなどが挙げられる。

【 0 1 0 2 】

本発明に係るエチレン系重合体を含む組成物は成形性が優れており、カレンダー成形、押出成形、射出成形、ブロー成形、プレス成形、スタンピングモールド成形等で成形することができる。

延伸フィルムは、上記のような押出シートまたは押出フィルム（未延伸）を、たとえばテンター法（縦横延伸、横縦延伸）、同時二軸延伸法、一軸延伸法により延伸することにより得られる。またインフレーションフィルムを製造することもできる。

【 0 1 0 3 】

フィラメントは、例えば溶融した組成物を、紡糸口金を通して押出すことにより製造することができる。また、メルトブローン法で調製してもよい。

射出成形は、従来公知の射出成形装置を用いて公知の条件を採用して、組成物を種々の形状に成形する。本発明に係るエチレン系重合体を含む組成物は射出成形が容易で、剛性、耐熱性、耐衝撃性、表面光沢、耐薬品性、耐磨耗性などに優れており、自動車内装用トリム材、自動車用外装材、家電製品のハウジング、容器など幅広く用いることができる。

【 0 1 0 4 】

ブロー成形は、従来公知のブロー成形装置を用いて公知の条件を採用して、成形できる。

また、射出ブロー成形では、本発明に係るエチレン系重合体を含む組成物を樹脂温度 1 0 0 ℃ ～ 3 0 0 ℃ でパリソン金型に射出してパリソンを成形し、次いでパリソンを所望形状の金型中に保持した後空気を吹き込み、金型に着装することにより成形する。

【 0 1 0 5 】

プレス成形としてはモールドスタンピング成形が挙げられる。

本発明に係るエチレン系重合体は種々の用途に使用でき、例えば、以下のように使用した場合に、引張強度、引裂強度あるいは耐衝撃強度などの機械的強度、耐熱性、耐ストレスクラック性、光学特性、あるいは、ヒートシール性などに優れる成形品を高い成形性で製造することができる。

(イ) 射出成形品、(ロ) 中空・押出成形品、(ハ) 回転成形品、(ニ) フィルム・シート成形品、(ホ) 押出コーティング成形品

また、上記の用途以外にも、他の熱可塑性樹脂に改質剤、成形性改良剤等として本発明に係るエチレン系重合体を少量添加するという使用方法も有用である。

【0106】

(イ) 射出成形品としては、具体的に、瓶コンテナ、部品コンテナ、農水産物コンテナ、パレット、一般雑貨、小型機械部品、工業用機械部品、キャップ類、瓶の中栓、シール容器の蓋、パールなどの用途で優れている。

(ロ) 中空・押出成形品としては、具体的に、洗剤瓶、化粧瓶、灯油缶、工業薬品缶、ドラム缶、ガソリンタンク、水道パイプ、ガスパイプ、下水道パイプ、大口径パイプ、一般用ストレート管、鋼管被覆、電線被覆、電力ケーブル用被覆、通信ケーブル用被覆、光ファイバー用スペーサー、電線保護カバー、ロープ、魚網、クロス袋、食品用スクイズ・ボトル、化粧品用チューブ容器などの用途で優れている。特に押出成形品のうちでも被覆成形品、チューブなどが好ましい。

【0107】

(ハ) 回転成形品としては、具体的に、薬品用大型タンク、メッキ槽、ガソリンタンク、水タンク、浄化槽、太陽熱温水器のタンクなどの用途で優れている。

(ニ) フィルム・シート成形品としては、具体的に、食品包装、機械工具包装、レジ袋、規格袋、内袋、蒸着用フィルム、マルチング・フィルム、スキー・ソール、食品トレー、ストレッチ包装、シュリンク包装、農業用フィルム、重袋、輸液バッグなどの用途で優れている。

【0108】

(ホ) 押出コーティング成形品としては、具体的にミルクカートン、酒・飲料用カートンなどの用途で優れている。

【0109】

【発明の効果】

本発明の第1および第2のエチレン系重合体は、フィルムやシートなどの種々の成形体に成形可能であり、しかもMFR10/MFR2が大きくて流動性に優れる。

また、本発明の第3のエチレン系重合体は、フィルムやシートなどの種々の成

形体に成形可能であり、しかも高速成形性に優れる。

【 0 1 1 0 】

また、本発明のエチレン系重合体の第 1 の製造方法は、流動性に優れるエチレン系重合体を比較的温和な条件で製造できる。

本発明のエチレン系重合体の第 2 の製造方法は、特に高速成形性に優れるエチレン系重合体を比較的温和な条件で製造できる。

【 0 1 1 1 】

【実施例】

以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【 0 1 1 2 】

【実施例 1】

(エチレンビス (インデニル) ハフニウムジクロリドの合成)

窒素置換した 2 0 0 m l のガラス製フラスコにビス (インデニル) エタン (市販品) 5 . 4 g と T H F 5 0 m l を装入し、攪拌しながら - 3 0 ~ - 4 0 ° C まで冷却した。これに n - B u L i (1 . 6 M 溶液) 3 1 . 5 m l を滴下し、引き続き - 3 0 ° C で 1 時間攪拌した後、室温まで自然昇温することによりビス (インデニル) エタンをアニオン化した。窒素置換した別の 2 0 0 m l のガラス製フラスコに T H F 6 0 m l を装入し - 6 0 ° C 以下に冷却した後、H f C l ₄ (市販品：純度 9 9 . 9 %) 6 . 7 g を徐々に添加した。その後、6 0 ° C まで昇温して 1 時間攪拌した。これにアニオン化した配位子を滴下し、6 0 ° C で 2 時間攪拌した後、ガラスフィルターで濾過した。この操作により固体が析出する。この析出固体をガラスフィルターで濾過後、ヘキサン / ジエチルエーテルで洗浄し、減圧乾燥することによりエチレンビス (インデニル) ハフニウムジクロリドを得た。

【 0 1 1 3 】

(重合)

十分に窒素置換した 1 0 0 0 m l のガラス製フラスコにデカン 8 0 0 m l を加え、さらにエチレンガスを 1 0 0 リットル / h r で流通させた。系内を 9 5 ° C に昇温した後、ジメチルアニリウムテトラキス (パーフルオロフェニル) ボレート

を0.076ミリモル、トリイソブチルアルミニウムを0.8ミリモルおよびエチレンビス（インデニル）ハフニウムジクロリドを0.016ミリモル添加し、重合を開始した。エチレンガスを連続的に供給しながら常圧下100℃で15分間重合を行った。少量のメタノールを添加することにより重合停止を行い、得られた重合溶液を大量のメタノールとアセトンの混合溶液中に注ぐことによってポリマーを析出させた。析出したポリマーを常圧下100℃で24時間乾燥することにより密度が0.957g/cm³であり、 $[\eta]$ が1.46dl/gであり、 M_w/M_n が2.13でありMFR2が0.62g/10分であり、MFR10/MFR2の比が16.6であるポリマー12.1gが得られた。

【0114】

【実施例2】

充分に窒素置換した500mlのガラス製フラスコにトルエン400mlを装入し、エチレンとプロピレンの混合ガス（それぞれ80リットル/hr、20リットル/hr）を流通させた。系内を55℃に昇温した後、ジメチルアニリウムテトラキス（パーフルオロフェニル）ボレートを0.038ミリモル、トリイソブチルアルミニウムを0.4ミリモルおよび実施例1で調製したエチレンビス（インデニル）ハフニウムジクロリドを0.008ミリモル添加し、重合を開始した。前記混合ガスを連続的に供給しながら常圧下60℃で15分間重合を行った。少量のメタノールを添加することにより重合停止を行い、得られた重合溶液を大量のメタノールに注ぐことによってポリマーを析出させた。析出したポリマーを常圧下80℃で12時間乾燥することにより密度が0.865g/cm³であり、 $[\eta]$ が1.60dl/gであり、 M_w/M_n が2.08でありMFR2が0.09g/10分であり、MFR10/MFR2の比が21.7であるポリマー9.4gが得られた。

【0115】

【実施例3】

充分に窒素置換した500mlのガラス製フラスコにトルエン400mlと1-オクテン9mlを装入し、エチレンガスを100リットル/hrで流通させた。系内を55℃に昇温した後、ジメチルアニリウムテトラキス（パーフルオロフ

エニル) ボレート を 0. 0 3 8 ミリモル、トリイソブチルアルミニウムを 0. 4 ミリモルおよび実施例 1 で調製したエチレンビス (インデニル) ハフニウムジクロリドを 0. 0 0 8 ミリモル添加し、重合を開始した。前記ガスを連続的に供給しながら常圧下 6 0 °C で 1 0 分間重合を行った。その後の操作は実施例 2 と同様に行ったところ、密度が 0. 8 7 0 g/cm³ であり、 $[\eta]$ が 2. 1 2 d l / g であり、 M_w/M_n が 1. 9 8 であり MFR 2 が 0. 0 6 g / 1 0 分であり、MFR 1 0 / MFR 2 の比が 2 0. 8 であるポリマー 1 4. 5 g が得られた。

【0 1 1 6】

【実施例 4】

十分に窒素置換した 5 0 0 m l のガラス製フラスコにトルエン 4 0 0 m l を装入し、エチレンとプロピレンの混合ガス (それぞれ 7 5 リットル / h r、2 5 リットル / h r) を流通させた。系内を 5 5 °C に昇温した後、トリフェニルカルベニウムテトラキス (パーフルオロフェニル) ボレート を 0. 0 3 8 ミリモル、トリイソブチルアルミニウムを 0. 4 ミリモルおよび実施例 1 で調製したエチレンビス (インデニル) ハフニウムジクロリドを 0. 0 0 8 ミリモル添加し、重合を開始した。前記ガスを連続的に供給しながら常圧下 6 0 °C で 1 0 分間重合を行った。その後の操作は実施例 2 と同様に行ったところ、密度が 0. 8 6 9 g/cm³ であり、 $[\eta]$ が 1. 2 8 d l / g であり、 M_w/M_n が 2. 0 8 であり MFR 2 が 1. 6 0 g / 1 0 分であり、MFR 1 0 / MFR 2 の比が 1 2. 5 であるポリマー 1 3. 7 g が得られた。

【0 1 1 7】

【実施例 5】

十分に窒素置換した 5 0 0 m l のガラス製フラスコにトルエン 4 0 0 m l と 1 - デセン 1 2 m l を装入し、エチレンガスを 1 0 0 リットル / h r で流通させた。系内を 5 5 °C に昇温した後、ジメチルアニリウムテトラキス (パーフルオロフェニル) ボレート を 0. 0 3 8 ミリモル、トリイソブチルアルミニウムを 0. 4 ミリモルおよび実施例 1 で調製したエチレンビス (インデニル) ハフニウムジクロリドを 0. 0 0 8 ミリモル添加し、重合を開始した。前記ガスを連続的に供給しながら常圧下 6 0 °C で 1 0 分間重合を行った。その後の操作は実施例 2 と同様

に行ったところ、密度が 0.867 g/cm^3 であり、 $[\eta]$ が 2.00 dl/g であり、 M_w/M_n が 2.18 であり、 MFR_2 が 0.18 g/10分 であり、 MFR_{10}/MFR_2 の比が 22.7 であるポリマー 16.1 g が得られた。

【0118】

【実施例6】

十分に窒素置換した 500 ml のガラス製フラスコにトルエン 400 ml を装入し、エチレンとプロピレンの混合ガス（それぞれ 75 l/hr 、 25 l/hr ）を流通させた。系内を 55°C に昇温した後、ジメチルアニリウムテトラキス（パーフルオロフェニル）ボレート 0.038 mmol 、トリイソブチルアルミニウム 0.4 mmol および実施例1で調製したエチレンビス（インデニル）ハフニウムジクロリド 0.008 mmol 添加し、重合を開始した。前記ガスを連続的に供給しながら常圧下 60°C で 10 分間 重合を行った。その後の操作は実施例2と同様に行ったところ、密度が 0.866 g/cm^3 であり、 $[\eta]$ が 1.70 dl/g であり、 M_w/M_n が 2.10 であり、 MFR_2 が 0.36 g/10分 であり、 MFR_{10}/MFR_2 の比が 15.8 であるポリマー 13.2 g が得られた。得られたポリマーの ω_2/ω_1 の値を測定したところ 20.6 であった。

【0119】

【比較例1】

密度が 0.867 g/cm^3 であり、 $[\eta]$ が 1.70 dl/g であり、 M_w/M_n が 1.91 であり MFR_2 が 0.87 g/10分 であるエチレンとプロピレンの共重合体（エチレン：プロピレンフィード比は $75:25$ 、エチレンビス（インデニル）ハフニウムジクロリドおよびメチルアルミノオキサンからなる触媒系で合成）の MFR_{10}/MFR_2 の比は 9.31 であった。

【0120】

【比較例2】

十分に窒素置換した 500 ml のガラス製フラスコにトルエン 400 ml を装入し、エチレンとプロピレンの混合ガス（それぞれ 75 リットル/hr 、 25 リットル/hr ）を流通させた。系内を 55°C に昇温した後、ジメチルアニリウム

テトラキス（パーフルオロフェニル）ボレートを0.038ミリモル、トリイソブチルアルミニウムを0.4ミリモルおよびエチレンビス（インデニル）ジルコニウムジクロリドを0.008ミリモル添加し、重合を開始した。前記ガスを連続的に供給しながら常圧下60℃で10分間重合を行った。その後の操作は実施例2と同様に行ったところ、密度が0.859g/cm³であり、 $[\eta]$ が0.68 dl/gであり、MFR2が91.0g/10分であり、MFR10/MFR2の比が7.8であるポリマー21.7gが得られた。

【0121】

【比較例3】

十分に窒素置換した500mlのガラス製フラスコにトルエン400mlを装入し、エチレンとプロピレンの混合ガス（それぞれ75リットル/hr、25リットル/hr）を流通させた。系内を55℃に昇温した後、メチルアルミノオキサンを2.0ミリモルおよび〔（N-tert-ブチルジメチル-テトラメチルシクロペンタジエニル）シラミナト〕ジクロロチタニウムを0.008ミリモル添加し、重合を開始した。前記ガスを連続的に供給しながら常圧下60℃で10分間重合を行った。その後の操作は実施例2と同様に行ったところ、密度が0.859g/cm³であり、 $[\eta]$ が3.1dl/gであり、MFR2が0.14g/10分であり、MFR10/MFR2の比が6.7であるポリマー9.4gが得られた。

【0122】

【比較例4】

エチレン系重合体として、ダウ社製アフィニティ1845TMについて、MFR10/MFR2を測定したところ8.5であった。また ω_2/ω_1 を測定したところ8.3であった。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 フィルムやシートなどの種々の成形体に成形可能であり、成形性、特に高速成形性に優れたエチレン系重合体を提供すること。

【解決手段】 本発明に係るエチレン系重合体は、密度および分子量分布が特定の範囲にあり、第1のエチレン系重合体は、(C) 190℃における10kg荷重でのメルトフローレート (MFR10) と、2.16kg荷重でのメルトフローレート (MFR2) との比 (MFR10/MFR2) が16.2~50の範囲にあることを特徴とし、第2のエチレン系重合体は、(C) MFR10/MFR2が12~50の範囲にあることを特徴としている。本発明に係る第3のエチレン系重合体は、(D) 該重合体の複素弾性率の角速度依存性の測定において求められる200℃における複素弾性率 $G^*(\text{dyne}/\text{cm}^2)$ が $5.0 \times 10^5 \text{dyne}/\text{cm}^2$ となるときの角速度 ω (rad/sec)を ω_1 、200℃における複素弾性率 $G^*(\text{dyne}/\text{cm}^2)$ が $2.0 \times 10^6 \text{dyne}/\text{cm}^2$ となるときの角速度 ω (rad/sec)を ω_2 とした場合に、 $\omega_2/\omega_1 \geq 18$ であることを特徴としている。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005887]

1. 変更年月日	1997年10月 1日
[変更理由]	名称変更
住 所	東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
氏 名	三井化学株式会社